

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

© EPODOC / EPO

- PN - DE3530498 A 19870305
PD - 1987-03-05
PR - DE19853530498 19850827
OPD - 1985-08-27
TI - Process for removing ammonium ions from waste waters
AB - The invention relates to a process for removing ammonium ions from the waste waters from a flue gas denitration plant of a power station, in which the NH_4 ions are exchanged for sodium ions by an ion exchanger composed of zeolite, the loaded ion exchanger is regenerated by sodium hydroxide solution and the ammonia is separated off from the regenerate by distillation or desorption. The regeneration of the loaded ion exchanger is carried out according to the invention in a plurality of stages using an up to 10 % strength sodium hydroxide solution in such a manner that the treatment in the last stage is carried out using an alkali metal hydroxide solution which does not contain NH_4 ions or has only a very low proportion of NH_4 ions, while the alkali metal hydroxide solution used in the first treatment stage contains the highest proportion of NH_4 ions.
IN - SCHADE HORST DIPL ING (DE)
PA - SCHADE HORST (DE); MILJ DURCHMESSER VERN UMWELT T (DE)
ICO - M02F103/18
EC - B01J39/14 ; C02F1/58N
IC - C02F1/42
CT - DE2050155 B []; DE2531338 A []; DE2515539 A [];
DE2222468 A []; US3972834 A []; US3948807 A [];
US3912658 A []; US3752773 A []; EP0200834 A2 [];
JP75136293 A []; JP7396475 A []; JP52029466 A []
CTNP- [] ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie, 17. Band, 1966,
S. 585;
- [] Chemical Abstracts, Vol. 80, 1974, Ref. Nr. 137568n;
- [] Chemical Abstracts, Vol. 85, 1976, Ref. Nr. 85, 198874j;
- [] Derwent-Datei-Kurzauszug zur JP52-0 29 466 Kobe Steel K.K., JP

© WPI / DERWENT

- TI - Ammonium ions removal from power station smoke denitrification waste - by ion exchange on zeolite and multistage regeneration with caustic soda soln.

- PR - DE19853530498 19850827
- PN - DE3530498 A 19870305 DW198710 006pp
- DE3530498 C2 19950713 DW199532 C02F 1/42 006pp
- PA - (SCHA-I) SCHADE H
- (MILJ-N) MILJOEVERN-UMWELT-TECH ING MBH
- IC - B01D53/58 ;C02F 1/42
- IN - SCHADE H
- AB - DE3530498 Removal of NH_4 ions (I) from waste liquor involves ion exchange of Na ions with a zeolite (clinoptilolite) ion exchanger (II), regeneration of (II) with aq. NaOH soln. (III) and sepn. of the NBI from the regenerate by distn. of desorption.
- The novel features are that the liquor is power station waste liquor (IV) from a smoke denitrification plant, which contains 10-50 g/l neutral salts, esp. up to 5 g/l MgCl_2 , and is passed over (II) at pH 3-7; and (II) is regenerated in several stages with up to 10% (III) in such a way that the (III) taken from the last stage contains no or at most very small amts. of (I), whilst the (III) used in the first stage has the highest (III) content.
- USE/ADVANTAGE - The process is economical and avoids pptn. of the Mg in (IV) and hence the formation of large amts. of slurry. (0/2)
- OPD - 1985-08-27
- AN - 1987-065634 [32]

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑪ **DE 3530498 A1**

⑤① Int. Cl. 4:
C02F 1/42

②① Aktenzeichen: P 35 30 498.7
②② Anmeldetag: 27. 8. 85
④③ Offenlegungstag: 5. 3. 87

DE 3530498 A1

⑦① Anmelder:

Schade, Horst, Dipl.-Ing.; Miljøvern
Umwelt-Technik Anlagen Service GmbH, 4320
Hattingen, DE

⑦④ Vertreter:

Finkener, E., Dipl.-Ing.; Ernesti, W., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anw., 4630 Bochum

⑦② Erfinder:

Schade, Horst, Dipl.-Ing., 4320 Hattingen, DE

⑤④ Verfahren zur Entfernung von Ammoniumionen aus Abwässern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Ammoniumionen aus den Abwässern einer Rauchgas-Entstickungsanlage eines Kraftwerkes, bei dem die NH_4 -Ionen mittels eines aus Zeolith bestehenden Ionenaustauschers gegen Natrium-Ionen ausgetauscht, der beladene Ionenaustauscher mit Natronlauge regeneriert und aus dem Regenerat das Ammoniak durch Destillation oder Desorption abgetrennt wird. Die Regenerierung des beladenen Ionenaustauschers erfolgt erfindungsgemäß in mehreren Stufen mit einer bis zu 10%igen Natronlauge in der Weise, daß die Behandlung in der letzten Stufe mit einer Lauge vorgenommen wird, die keine NH_4 -Ionen oder den geringsten Anteil an NH_4 -Ionen enthält, während die in der ersten Behandlungsstufe benutzte Lauge den höchsten Anteil an NH_4 -Ionen enthält.

DE 3530498 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Ammoniumionen aus Abwässern, bei dem die NH_4 -Ionen mittels eines aus Zeolith (Clinoptilolith) bestehenden Ionenaustauschers gegen Natrium-Ionen ausgetauscht, der beladene Ionenaustauscher mit Natronlauge regeneriert und aus dem Regenerat das Ammoniak durch Destillation oder Desorption abgetrennt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zu behandelnde Abwasser ein Kraftwerksabwasser aus einer Rauchgas-Entstickungsanlage ist, das Neutralsalze in einer Menge von 10 bis 50 g/l, insbesondere bis zu 5 g/l Magnesiumchlorid enthält und im pH-Bereich von 3 bis 7 über die Ionenaustauscher geleitet wird und daß die Regenerierung des beladenen Ionenaustauschers in mehreren Stufen mit einer bis zu 10%-igen Natronlauge in der Weise erfolgt, daß die Behandlung in der letzten Stufe mit einer Lauge vorgenommen wird, die keine NH_4 -Ionen oder den geringsten Anteil an NH_4 -Ionen enthält, während die in der ersten Behandlungsstufe benutzte Lauge den höchsten Anteil an NH_4 -Ionen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Behandlung des Abwassers wenigstens eine Gruppe von drei Austauschbehältern benutzt wird, von denen jeweils zwei von dem zu behandelnden Abwasser durchströmt werden, während der Inhalt des dritten Behälters regeneriert wird und daß die für die Regenerierung benutzte Flüssigkeit in einer Anzahl von n , beispielsweise sechs, Regeneratbehältern gespeichert wird, wobei die Regenerierung in der Weise erfolgt, daß die aus dem ersten Regeneratbehälter kommende Flüssigkeit nach Durchströmen des Austauschbehälters in eine Destillationsvorlage geleitet und dann der Inhalt des zweiten Regeneratbehälters zur Durchführung der zweiten Regenerierstufe durch den Austauschbehälter und anschließend in den ersten Regeneratbehälter geleitet wird und sofort bis sich der Inhalt des n -ten Regeneratbehälters in dem vorletzten Regeneratbehälter befindet und daß der Inhalt des ersten Regeneratbehälters während der Regenerierung aus der Destillationsvorlage abgezogen und aufbereitet wird, worauf die dabei anfallende, von Ammoniak und NH_4 -Ionen befreite Natronlauge in den n -ten Regeneratbehälter eingeleitet wird, dem sie zur Durchführung der letzten Regenerierstufe entnommen wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Austauschbehälter nach der letzten Regenerierstufe die Regenerierlösung durch Ausblasen mit Luft verdrängt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Austauschbehälter nach der letzten Regenerierstufe und dem Ausblasen mit Luft mit Wasser anschließend mit angesäuertem Wasser gespült und darauf erneut mit Luft ausgeblasen wird, um das restliche Wasser zu entfernen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Ammoniumionen aus Abwässern, bei dem die NH_4 -Ionen mittels eines aus Zeolith (Clinoptilolith) bestehenden Ionenaustauschers gegen Natrium-Ionen ausgetauscht, der beladene Ionenaustauscher mit Na-

tronlauge regeneriert und aus dem Regenerat das Ammoniak durch Destillation oder Desorption abgetrennt wird.

Abwässer, die bei der Entfernung von Stickoxiden aus den Abgasen von Kraftwerken anfallen, können, insbesondere wenn Verfahren benutzt werden, bei denen die Entfernung katalytisch in Anwesenheit von Ammoniak erfolgt, Ammoniumionen in einer Konzentration bis zu 150 mg/l enthalten. In diesen Wässern liegen ferner Neutralsalze, wie NaCl , CaCl_2 und CaSO_4 in einer Menge von 10 bis 50 g/l und insbesondere bis zu 5 g/l Magnesiumchlorid vor. Die üblichen Verfahren zur Entfernung von NH_4 -Ionen aus Abwässern sind für die Aufbereitung derartiger Abwässer aus Kraftwerksanlagen ungeeignet, weil sich Ausfällungen bzw. Ausflockungen des darin enthaltenen Magnesiums nicht vermeiden lassen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Entfernung von Ammoniumionen aus Kraftwerksabwässern zu entwickeln, das in wirtschaftlicher Weise durchführbar ist und bei dem Ausfällungen des darin enthaltenen Magnesiums und der damit verbundene hohe Schlammanfall vermieden werden.

Ausgehend von einem Verfahren der eingangs beschriebenen Art besteht die Erfindung darin, daß das zu behandelnde Abwasser ein Kraftwerksabwasser aus einer Rauchgas-Entstickungsanlage ist, das Neutralsalze in einer Menge von 10 bis 50 g/l, insbesondere bis zu 5 g/l Magnesiumchlorid enthält und im pH-Bereich von 3 bis 7 über die Ionenaustauscher geleitet wird und daß die Regenerierung des beladenen Ionenaustauschers in mehreren Stufen mit einer bis zu 10%-igen Natronlauge in der Weise erfolgt, daß die Behandlung in der letzten Stufe mit einer Lauge vorgenommen wird, die keine NH_4 -Ionen oder den geringsten Anteil an NH_4 -Ionen enthält, während die in der ersten Behandlungsstufe benutzte Lauge den höchsten Anteil an NH_4 -Ionen enthält.

Die Erfindung sieht ferner vor, daß zur Behandlung des Abwassers wenigstens eine Gruppe von drei Austauschbehältern benutzt wird, von denen jeweils zwei von dem zu behandelnden Abwasser durchströmt werden, während der Inhalt des dritten Behälters regeneriert wird und daß die für die Regenerierung benutzte Flüssigkeit in einer Anzahl von n , beispielsweise sechs, Regeneratbehältern gespeichert wird, wobei die Regenerierung in der Weise erfolgt, daß die aus dem ersten Regeneratbehälter kommende Flüssigkeit nach Durchströmen des Austauschbehälters in eine Destillationsvorlage geleitet und dann der Inhalt des zweiten Regeneratbehälters zur Durchführung der zweiten Regenerierstufe durch den Austauschbehälter und anschließend in den ersten Regeneratbehälter geleitet wird und so fort bis sich der Inhalt des n -ten Regeneratbehälters in dem vorletzten Regeneratbehälter befindet und daß der Inhalt des ersten Regeneratbehälters während der Regenerierung aus der Destillationsvorlage abgezogen und aufbereitet wird, worauf die dabei anfallende, von Ammoniak und NH_4 -Ionen befreite Natronlauge in den n -ten-Regeneratbehälter eingeleitet wird, dem sie zur Durchführung der letzten Regenerierstufe entnommen wird.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Regenerierlösung aus dem Austauschbehälter nach der letzten Regenerierstufe durch Ausblasen mit Luft zu verdrängen und den Austauschbehälter nach der letzten Regenerierstufe und dem Ausblasen mit Luft mit Wasser und dann mit angesäuertem Wasser zu spülen und anschlie-

Bend erneut mit Luft auszublasen, um das restliche Wasser zu entfernen.

Durch die mehrstufige Regenerierung ist es möglich, die überschüssige Lauge besser auszunutzen und die tatsächlich benötigte Regeneriermenge zu vermindern. Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise ist es möglich, Selektivaustauscher zur Entfernung von Ammonium-Ionen aus Kraftwerksabwässern mit einem hohen Neutralsalzgehalt einzusetzen, was bisher wegen der damit verbundenen wesentlich geringeren Kapazität nicht möglich gewesen ist.

Auf der Zeichnung sind zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung schematisch dargestellt. Es zeigt

Fig. 1 ein Verfahrensschema einer Ionenaustauschanlage mit einer nachgeschalteten Destillationskolonne zur Entfernung des Ammoniaks und

Fig. 2 die gleiche Ionenaustauschanlage, bei der die Entfernung des Ammoniaks aus der beladenen Regenerierlösung desorptiv erfolgt.

Die auf der Zeichnung dargestellte Anlage zur Entfernung von Ammoniak bzw. NH_4 -Ionen aus Kraftwerksabwässern besteht im wesentlichen aus einer Gruppe von drei in Reihe geschalteten Clinoptilolith enthaltenden Ionenaustauschbehältern A, B und C, von denen jeweils zwei von dem Abwasser durchströmt werden, während der dritte Behälter aus dem Prozeß abgeschaltet und der darin befindliche Ionenaustauscher regeneriert wird. Die Anlage enthält ferner sechs Regeneratbehälter I bis VI, die mit der für die Regenerierung benutzten Flüssigkeit gefüllt sind, sowie eine Anlage zur Aufbereitung der verbrauchten Regenerierflüssigkeit, die aus dem dritten Ionenaustauschbehälter abläuft. Die Aufbereitungsanlage besteht im Falle der **Fig. 1** aus einer Destillationsanlage 19, in der ammoniakfreie Natronlauge und Ammoniak anfallen, bei dem auf **Fig. 2** dargestellten Ausführungsbeispiel aus einer Ausblaskolonne 40 und einer Kristallisationsanlage 49 zur Erzeugung von Ammoniumsulfat. Es können selbstverständlich auch mehrere parallel geschaltete Gruppen, z. B. zwei oder drei Gruppen mit je drei Austauschbehältern, sowie eine größere oder kleinere Anzahl von Regeneratbehältern verwendet werden. Ferner kann eine Aufbereitung der Flüssigkeit auf Ammoniumnitrat statt auf Ammoniumsulfat vorgenommen werden.

Die auf **Fig. 1** dargestellte Anlage arbeitet wie folgt:

Das zu reinigende Kraftwerksabwasser, das in einer Entstickungsanlage anfällt, bei der die in den Abgasen enthaltenen Stickoxide in Anwesenheit von Ammoniak katalytisch umgesetzt werden, wird nach konventioneller Vorreinigung durch Fällung, Flockung und Sedimentation von einer Pumpenvorlage 1 mit einer Pumpe 2 einer Filterstation 3 zugeführt, die Kies- und/oder Aktivkohlefilter enthält und anschließend angesäuert. Danach wird das Abwasser über die Leitung 4 bzw. je nach der gerade vorliegenden Schaltung, durch die Leitungen 4b oder 4c durch zwei der drei hintereinander geschalteten Ionenaustauschbehälter geleitet. Das gereinigte Abwasser verläßt die Anlage über die Leitung 5. Im vorliegenden Fall wird davon ausgegangen, daß die Ionenaustauschbehälter A und B in den Ionenaustauschprozeß geschaltet sind, während der in dem Behälter C befindliche Ionenaustauscher regeneriert wird. In diesem Fall gelangt das Abwasser über die Leitung 4 in den Behälter A, in den es oben ein- und unten austritt, wobei es über die weiterführende Leitung 4a in den Behälter B gelangt, aus dem es über die Leitung 5b nach Öffnen des in dieser Leitung sitzenden Ventils austritt und über die Leitung 5 abgeführt wird.

Während dieses Prozesses wird der in dem Behälter C befindliche Ionenaustauscher, der bei der vorhergehenden Schaltung den ersten der beiden von dem Abwasser durchströmten Austauschbehälter bildete, mit Natronlauge (NaOH) regeneriert, die sich in den Regeneratbehältern I bis VI befindet. Die Regenerierung erfolgt erfindungsgemäß in einer genau festgelegten Reihenfolge. Dabei wird zunächst die in dem Behälter I befindliche Flüssigkeit über Pumpen 6 und die Leitung 7 durch den Ionenaustauschbehälter C eingeleitet und über die Leitungen 8c und 8 einer Destillationsvorlage 9 zugeführt. Anschließend wird die in dem Regeneratbehälter II befindliche Flüssigkeit mittels der Pumpen 6 und die Leitung 7 durch den Behälter C geleitet und gelangt, wenn die Destillationsvorlage 9 gefüllt und das dieser vorgeschaltete Ventil geschlossen ist, in eine Leitung 10, die oberhalb der Behälter I bis V mit einer Steigung von beispielsweise 1% in Richtung des Behälters V verlegt ist. Da der Behälter I leer ist, fließt die Flüssigkeit in den Behälter I. Es wird dann in der gleichen Weise mit den Flüssigkeiten aus den Behältern III, IV und V regeneriert, die nach dem Durchgang durch den Ionenaustauschbehälter C in die Regeneratbehälter II, III und IV gelangen. Der letzte Regeneratbehälter VI ist mit ammoniakfreier Natronlauge aus der Aufbereitungsanlage gefüllt. Die letzte Regenerierstufe oder -spülung wird mit dieser Lösung durchgeführt; sie gelangt anschließend in den Behälter V und ist am wenigsten verbraucht, während die in dem Behälter I befindliche Lösung am stärksten verbraucht ist.

Der so regenerierte Ionenaustauscher wird zunächst mit Luft ausgeblasen, die über die Leitung 11 zugegeben wird und die in dem Behälter befindliche restliche Flüssigkeit über die Leitung 8c entfernt. Anschließend erfolgt eine Spülung, die zunächst mit Wasser und danach mit angesäuertem Wasser vorgenommen wird, das über die Leitungen 12 und 8c in den Behälter C gelangt und diesen über die Leitung 7 verläßt. Nach Schließen eines in dieser Leitung sitzenden Ventils kann das Wasser über eine Leitung 13 und eine Rückspülwasservorlage 14 eine Abwasservorbehandlung zugeführt werden. Im Anschluß an die Spülung mit Wasser wird der Behälter C erneut mit Luft ausgeblasen, die über die Leitung 11 zugeführt wird und über die Leitung 8c zur Leitung 8 gelangt. Nach Schließen eines in dieser Leitung sitzenden Ventils 15 wird die stark wasserhaltige Luft über die ebenfalls absperzbare Leitung 16 der Pumpenvorlage 1 zugeführt.

Die in der Destillationsvorlage 9 gesammelte verbrauchte Regenerierlösung, die aus dem Behälter I entnommen wurde und am stärksten verbraucht ist, wird kontinuierlich aufbereitet. Bei dem in **Fig. 1** dargestellten Ausführungsbeispiel wird sie zunächst über eine Leitung 17 und Pumpen 18 einer Destillationskolonne 19 zugeführt, in die durch die Leitung 20 Satteldampf eingeleitet wird. Über Kopf tritt das in der Lösung enthaltene Ammoniak über die Leitung 21 aus und gelangt über einen Wärmeaustauscher 22 in einen Kondensator 23, in dem 5 bis 10%-iges Starkwasser anfällt, das über die Leitung 30 zu der Anlage zur Entfernung der Stickoxide aus den Rauchgasen der Kraftwerksanlage zurückgeführt wird. Mit 24 ist die Rückflußleitung der Destillationskolonne, mit 25 ein Kühlturm bezeichnet, in dem das Kühlwasser, das über die Kreislaufleitung 25 durch den Wärmeaustauscher 22 und das Kühlwasser, das über den Kühlreislauf 26 durch den Kondensator 23 geleitet wird, gekühlt werden. Die in der Destillationskolonne 19 anfallende NH_3 -freie Natronlauge, die über

die Leitung 27 abgezogen wird, wird nach Durchgang durch den Wärmeaustauscher 28 in den Regeneratbehälter VI eingeleitet. Wasserverluste werden über eine Leitung 29 ausgeglichen, während zusätzlich benötigte Natronlauge aus einem Sammelbehälter 31 über eine Leitung 32 in den Behälter VI gepumpt werden kann. 5

Das auf Fig. 2 dargestellte Ausführungsbeispiel der Erfindung entspricht mit Ausnahme der Aufbereitung der in der Destillationsvorlage 9 gesammelten Lösung der Ausführungsform gemäß Fig. 1. Insoweit wurden die gleichen Bezugszeichen benutzt wie in Fig. 1. Bei der Ausführungsform gemäß Fig. 2 wird die in der Destillationsvorlage 9 gesammelte verbrauchte Regenerierlösung kontinuierlich über die Pumpen 18 und die Leitung 17 auf eine Ammoniakausblaskolonne 40 gegeben, in deren unteren Teil mittels eines Ventilators 41 Luft eingeblasen wird, die zusammen mit dem ausgetriebenen Ammoniak über Kopf abgezogen und über die Kreislaufleitung 42 und den Ventilator 41 zurückgeführt wird. Im unteren Teil der Ausblaskolonne wird die sich ansammelnde Lösung mit einer Umwälzpumpe 43 über eine Kreislaufleitung 44 umgewälzt, der über eine Leitung 45 und eine Pumpe 46 96%-ige Schwefelsäure aus einem Vorratsbehälter 47 zugegeben wird. Aus der Leitung 44 wird ständig ein Teilstrom, der aus einer ca. 30%-igen Ammoniumsulfatlösung besteht, über eine Leitung 48 in eine Kristallisationsanlage 49 geleitet, der Heizdampf über eine Leitung 50 und Kühlwasser über eine Leitung 51 zugeführt wird. In der Kristallisationsanlage fällt getrocknetes Ammoniumsulfat an, das über die Leitung 49 abgezogen wird, während die abgeschiedene Flüssigkeit über eine Leitung 53 zur Pumpenvorlage 1 zurückgeführt wird. Die in der Ammoniakausblaskolonne anfallende ammoniakfreie Natronlauge wird dem Regeneratbehälter VI über die Leitung 54 zugeleitet. 35

40

45

50

55

60

65

3530498

Fig. 1.

Nummer:
Int. Cl. 4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

35 30 498
C 02 F 1/42
27. August 1985
5. März 1987

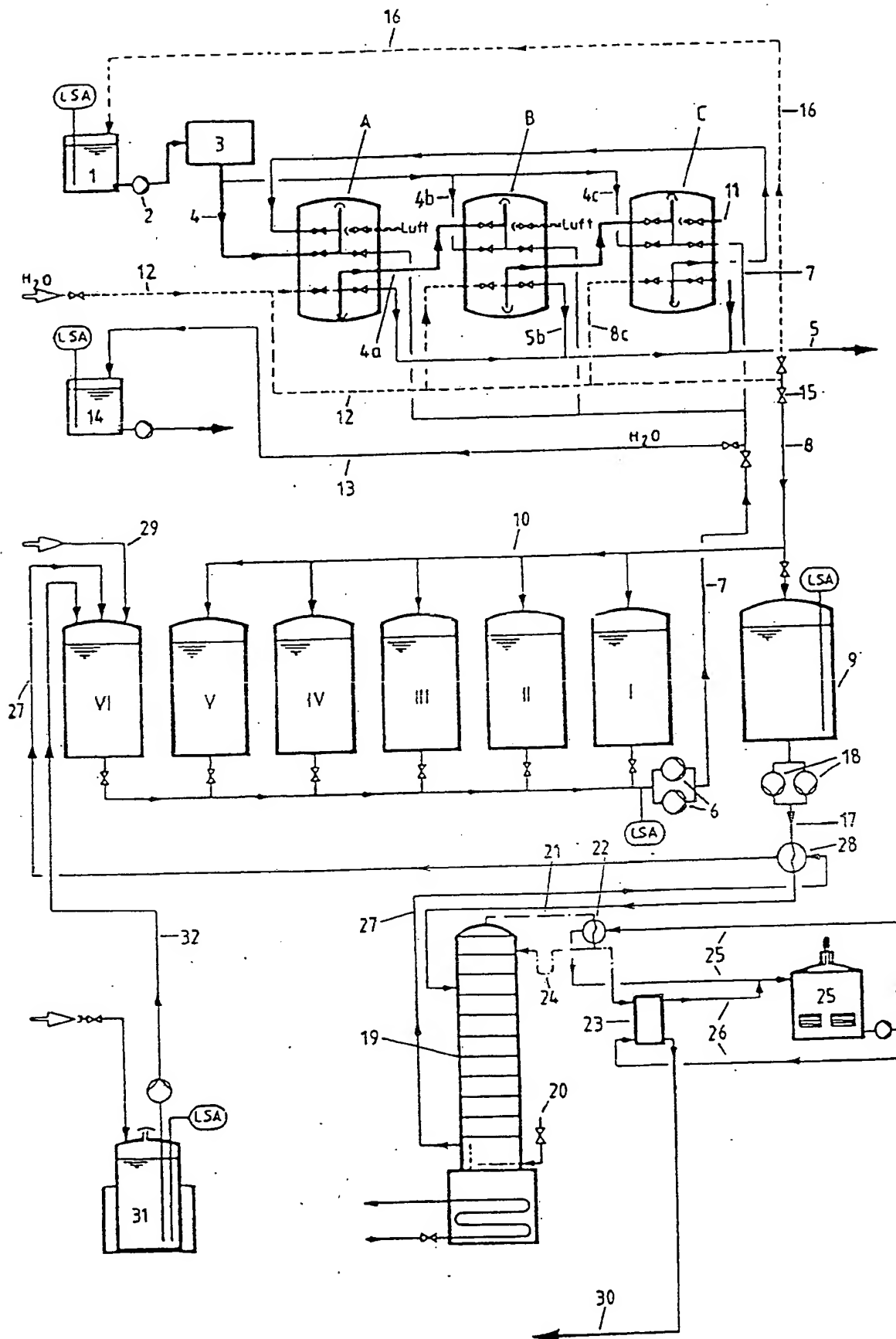


Fig. 2

